Das Stickstoff-(3)-fluorid und seine Eigenschaften

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans Wallauer

aus Breslau

❖

1930

*24887

Referent: Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff
Korreferent: Professor Dr. phil. B. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1930

Druck: Blücher-Druckerei G. m. b. H., Berlin SW 61.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	5
A. Die elektrolytische Darstellung des Stickstoff-3-fluorids, seine Analyse und Reinigung	6—12
B. Die Reaktionen des Stickstoff-3-fluorids	13—30
I. Reaktionen des NF_3 mit Elementen, Oxyden und Salzen	14—15
II. Reaktionen des NF_3 mit Gasen	15
III. Reaktionen des NF_3 mit Flüssigkeiten	16
IV. Genauere Ausführung einer Reihe bemerkenswerter Reaktionen	16—30
C. Die physikalischen Konstanten des Stickstoff-3-fluorids	31—34
a) Dampfdruck des NF_3	31—32
b) Schmelzpunkt des NF_3	32
c) Spezifisches Gewicht des flüssigen NF_3	32—34
D. Die Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids	35—44
Zusammenfassung	45
Lebenslauf	47

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Otto Ruff im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau ausgeführt. Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ruff, für die vielfache liebenswürdige Unterstützung meiner Arbeit den allerherzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das Stickstoff-3-fluorid wurde von Otto Ruff, J. Fischer und F. Luft[1]) durch elektrolytische Zersetzung von geschmolzenem, wasserfreiem Ammoniumbifluorid an einer Graphitanode zum ersten Male dargestellt. Als einziges bekanntes binäres Stickstofffluorid ließ der interessante Körper eine Fülle von Untersuchungen seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften wünschenswert erscheinen. In der ersten Veröffentlichung[1]) über das Stickstoff-3-fluorid sind seine Darstellung, Reinigung, Analyse und ein kurzer Überblick über seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie die ungefähre Berechnung seiner Bildungswärme angegeben.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Bildungsbedingungen und Eigenschaften des Gases eingehender festzulegen. Die elektrolytische Darstellung war soweit zu vervollkommnen, daß die Ausbeuten des Gases durch Variation der Versuchsanordnung, Stromdichte, Zusammensetzung und Temperatur der Schmelze die größtmöglichste Steigerung erfuhren. Die schon bekannten physikalischen und chemischen Eigenschaften waren zu kontrollieren und ihre Resultate durch Wahl geeigneterer Versuchsanordnungen zu verbessern. Die genaue Kenntnis der chemischen Eigenschaften erforderte die Untersuchung einer großen Anzahl von Reaktionen des Stickstoff-3-fluorids mit Metallen, Oxyden, Salzen und Gasen. Schließlich war der Wert seiner Bildungswärme auf möglichst genaue Weise zu messen.

So war im wesentlichen der Arbeitsplan, nach dem die folgende Arbeit in Angriff genommen wurde. Zur Vervollkommnung der Monographie des Stickstoff-3-fluorids sei gestattet, einige nach Abschluß der Arbeit von Dr.-Ing. E. Ascher und Dipl.-Ing. E. Hanke, Breslau, vorgenommene Versuche einzufügen.

---

[1]) O. Ruff, J. Fischer u. F. Luft, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 172 (1928) S. 417.

A. Die elektrolytische Darstellung des Stickstoff-3-fluorids.

Zur elektrolytischen Darstellung des Stickstoff-3-fluorids wurde anfangs die gleiche Versuchsanordnung gewählt, wie sie Ruff, Fischer und Luft in der Arbeit über das NF_3 beschrieben.

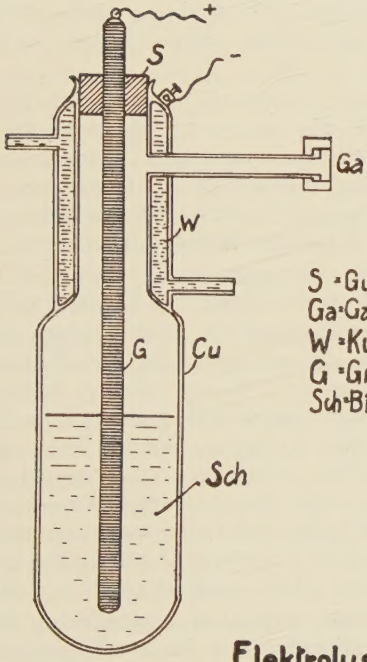
Das Ausgangsmaterial ist ebenfalls technisches Ammoniumbifluorid, welches in das kupferne Elektrolysiergefäß eingeschmolzen wird. Da das Salz eine gewisse Menge Feuchtigkeit besitzt, wird es ca. 24 Stunden lang vor Beginn der Elektrolyse auf 125° erhitzt, da die Ausbeute an gebundenem Fluor, berechnet auf NF_3, infolge des Wassergehalts bei Gebrauch neuer Schmelze in den ersten Stunden der Elektrolyse durch Bildung von N_2O und N_2 außerordentlich gering war. Diese Art des Trocknens war jedoch wenig vollkommen. Bei späteren Versuchen wurde das Ausgangsmaterial vor dem Einschmelzen in das Elektrolysiergefäß auf folgende Weise vorgetrocknet:

Das Salz befindet sich in einem Kupfertiegel, der mit einem Deckel mit zwei Öffnungen für Zu- und Ableitung versehen ist. Der Tiegel steht in einem Ofen, der mit einem gewöhnlichen Brenner bis ca. 90° geheizt wird. Durch das kupferne Zuführungsrohr, das bis auf den Boden des Tiegels reicht, strömt gut getrocknete Luft durch das Bifluorid und befreit es so von anhaftender Feuchtigkeit. Diese Anordnung hat sich für das Vortrocknen der Schmelze am besten bewährt.

Das Salz wird vor dem Einschmelzen in das Elektrolysiergefäß auf seinen Gehalt an Fluorwasserstoff und Ammoniak analysiert.

Mit wenig Erfolg wurden das übliche kupferne Elektrolysiergefäß mit Diaphragma, das im allgemeinen nur zur Darstellung des elementaren Fluors verwandt wird, und ein gasdicht abgeschlossenes ohne Diaphragma (s. Fig. 1) benutzt. Es zeigte sich, daß bei der Elektrolyse in den kupfernen Gefäßen eine größere Menge Kupfer komplex durch die Ammoniumbifluoridschmelze gelöst und als metallisches Kupfer abgeschieden wurde. So bekam man durch die Anreicherung der Schmelze mit Kupfer eine Verminderung der Stromausbeuten, überhaupt ein falsches Bild von der Elektrolyse.

Figur No. 1



S = Gummistopfen
Ga = Gasableitung
W = Kupfermantel für Wasser-
G = Graphitanode [kühlung
Sch = Bifluoridschmelze

Elektrolysiergefäss aus Cu gasdicht, ohne Diaphragma.

Es kam hinzu, daß bei längerer Elektrolyse, namentlich in dem Gefäß ohne Diaphragma, öfters Explosionen auftraten, die entweder durch Funkenzündung des NF_3-H_2-Gemisches oder durch einen mit H_2 selbst entzündlichen Stoff (ev. F_2) hervorgerufen wurden. Die Explosionen in den Kondensationsgefäßen, wie sie von Ruff, Fischer und Luft beschrieben werden, wurden außer in einem Falle nicht mehr beobachtet.

Die Ausbeutebestimmungen, die während der Elektrolyse in den Kupfergefäßen teils durch Verbrennen der Elektrolysengase mit überschüssigem Wasserstoff in der Platinkapillare und Messen der Kontraktion, teils durch rohes Abmessen des entstandenen NF_3-Volumens ausgeführt wurden, schwankten zwischen 3 und 7 %. Die Zahlen beziehen sich, wie schon oben erwähnt, auf Prozent gebundenes Fluor, berechnet auf NF_3.

Höhere Stromausbeute und wesentlich normaleren Verlauf der Elektrolyse wurden erreicht, als man ein Magnesiumgefäß mit Diaphragma, nach dem Modell des kupfernen Fluorelektrolyseurs verwendete. Mit dieser Apparatur wurde im folgenden nur noch gearbeitet. Die Ausbeuten steigerten sich jetzt sogar bis auf 57 %. Ihre Bestimmung wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Das Elektrolysengas wird, nachdem es den mit Kaliumfluorid gefüllten Kupferturm und ein in Eiskochsalz gekühltes Kupfergefäß zum Zurückhalten des Fluorwasserstoffs durchlaufen hat, über Wasser in einem Gasmeßrohr aufgefangen und die Einlaufzeit für 100 cm^3 mit der Stoppuhr gemessen. 30 cm^3 dieses Gases werden mit 70 cm^3 Wasserstoff in einer Gasbürette gemischt und in einer Platinkapillare verbrannt. Das gesamte Sperrwasser der Gasbüretten wird in Platinschalen alkalisch eingedampft und die Bestimmung des Fluorgehalts nach Steiger[1]) mit Wasserstoffsuperoxyd und Titanschwefelsäure kolorimetrisch vorgenommen. Diese Methode eignete sich durch ihre bequeme Ausführung vorzüglich zur schnellen Fluorbestimmung. (Genauigkeit ca. 5 % Fehler.)

Festgestellt wurde außerdem, daß eine wesentliche Steigerung der Stromausbeute bei Veränderung der Elektrolysierstromstärke nicht eintritt, so daß im Verlauf aller weiteren Elektrolysen immer mit 10 Amp. gearbeitet wurde. Eine höhere Stromstärke anzuwenden war insofern unangebracht, als dann die Heizung durch Elektrolyse so stark war, daß die Schmelze zu heiß wurde. Das bewirkte wiederum, daß größere Mengen freien Fluorwasserstoffs in die Apparatur gerieten, denn die Analysen der Schmelze zeigten im Verlauf der Elektrolyse eine Abnahme der Ammoniak- und Zunahme der Fluorwasserstoffkonzentration. Dieses Saurerwerden der Schmelze ging in dem Maße vor sich, daß ein Bifluorid von 29,8 % NH_3 und 70,2 % HF bei einer mittleren Elektrolysiertemperatur von 135° im Verlaufe von 700 Amp.-Stunden nur noch einen Ammoniakgehalt von 25,1 % aufwies. Hielt man die Elektrolysier-

[1]) Steiger, Ztschr. f. analyt. Chem., Bd. 73 (1928) S. 65.

temperatur noch niedriger (ca. 125°), so wurden diese Werte schon nach 500 Amp.-Stunden erreicht. Die Entwickelung von NF_3 begann ungefähr bei einem Ammoniakgehalt der Schmelze von 28,5 % und erreichte ein Maximum bei 26,5 % NH_3. Bei gutem Vortrocknen der Schmelze (s. oben) erhielt man schon nach ca. 40 Amp.-Stunden geringe Mengen von NF_3.

Es sei noch kurz über das Verhalten der Klemmenspannung berichtet: Sie beträgt bei Beginn der Elektrolyse mit neuer Schmelze, die noch Spuren Feuchtigkeit enthält, 5,2 Volt, um im Verlauf von ca. 150 bis 180 Amp.-Stunden 10 Volt zu erreichen. Diese Spannung bleibt bei geringer Steigerung 200—300 Amp.-Stunden hindurch bestehen. In dieser Periode erfolgt auch die Bildung der größten Menge NF_3. Nach ca. 500 Amp.-Stunden steigt die Spannung unregelmäßig bis auf 25 Volt (Anodeneffekt!), und die NF_3-Ausbeute geht zurück, um der Bildung anderer Stoffe Platz zu machen. Es entstehen in flüssiger Luft weiße feste, blaue und lila Substanzen, daneben immer noch NF_3. Der Dichte eines dieser weißen festen Körper nach, müßte hier ein NHF_2 entstanden sein. Es ergaben sich mehrfach Dichten von 52,8; 53,0; 53,5. Die genaue Untersuchung der sicherlich ungemein interessanten Vorgänge bei der elektrolytischen Zersetzung des Ammoniumbifluorids wird im hiesigen Institut von Frl. Dipl.-Ing. L. Staub fortgeführt.

Im vorliegenden Falle genügte es, die Bedingungen für die beste NF_3-Ausbeute einzugrenzen. So wurde dann bei langdauernden, kontinuierlich mit der gleichen Schmelze laufenden Darstellungselektrolysen, immer in dem Maße trockenes gasförmiges Ammoniak in die Schmelze eingeleitet als es verbraucht wurde. Die jeweilige Zusammensetzung der Schmelze wurde von Zeit zu Zeit analytisch ermittelt. Die Probenahme geschah bei kurzer Unterbrechung der Elektrolyse nach Umrühren der Schmelze mit der Elektrode. Einige Tropfen der flüssigen Schmelze wurden durch Herausnehmen der Anode aus dem Elektrolysiergefäß in einen Pt-Tiegel getropft, im Exsikkator getrocknet und eine Bestimmung des Ammoniakgehalts in der üblichen Form durch Destillation vorgenommen. Die Fluorwasserstoffkonzentration, die in ähnlichem Maße ebenfalls zunahm, wurde nicht besonders bestimmt. Sie ergänzt sich jedoch nicht zu 100 %, da sich während der Elektrolyse in der Schmelze eine gewisse Menge Magnesiumfluorid bildet.

Beispiel eines Elektrolysenverlaufs während 700 Amp.-Stunden.

Zeit i. St.	Amp.	Amp.-Std.	Volt	Schmelze: Temp.	% NH_3	% geb. F.	Bemerkungen über die Produkte in den Kondensationsfallen.
0	10	0	5,2	130	29,8	—	
2	10	20	6,0	130	—	—	
4	10	40	7,0	133	—	2,7	Kondensation einer geringen Menge weißen festen Stoffes N_2O!
6	10	60	7,2	135	—	—	
8	10	80	7,5	133	—	—	
10	10	100	7,5	130	29,3	2,9	
12	10	120	8,0	135	—	—	Substanz in der Vorlage durchtränkt sich mit Flüssigkeit.
14	10	140	8,0	140	—	—	
16	10	160	8,0	142	—	—	Wenig flüssiges NF_3 mit weißem festen Stoff gemischt.
18,5	10	185	11,0	135	—	—	
20	10	200	10,0	133	28,4	7,4	
24	10	240	11,0	142	—	—	
26	10	260	10,0	135	—	—	Binnen 20 Amp.-Std. 1 cm^3 Flüssigkeit, wenig weißer fester Stoff.
28	10	280	10,0	133	—	—	„ 20 „ „ 1 cm^3 „ „ „ „ „
30	10	300	10,0	140	27,5	57,4	„ 20 „ „ 0,5 cm^3 „ „ „ „ „
32	10	320	11,0	135	—	—	
34	10	340	10,2	132	—	—	
36	10	360	11,2	138	—	—	
39	10	390	10,7	135	—	—	

Zeit i. St.	Amp.	Amp.-Std.	Volt	Schmelze: Temp.	Schmelze: $^0/_0 NH_3$	$^0/_0$ geb. F.	Bemerkungen über die Produkte in den Kondensationsfallen.
40	10	400	11,0	139	26,5	22,5	
43,5	10	435	11,2	133	—	—	Die Flüssigkeit färbt sich schwach lila.
48,5	10	485	12,0	140	—	—	
50	10	500	11,8	142	25,5	23,8	Lilafärbung verstärkt.
51	10	510	15,5	145	—	—	
51,5	10	515	16,5	148[1])	—	—	
53,5	10	535	18,8	162	—	—	
56	10	560	22,0	140	—	—	
58	10	580	25,0	148	—	—	
60	10	600	24,0	149	26,3	24,4	Blauer fester Stoff tritt auf, daneben ca ¼ cm^3 Flüssigkeit.
60,5	10	605	22,0	149	—	—	
62,5	10	625	24,0	138	—	—	
63,5	10	635	12,0	148[2])			Blauer fester Stoff tritt auf, daneben ca ¼ cm^3 Flüssigkeit.
65,5	10	655	10,0	148	—	—	
67,5	10	675	20,5	136	—	—	
70,0	10	700	25,0	165	25,1	14,7	Blauer fester Stoff tritt auf, daneben wenig Flüssigkeit.

[1]) Mehrere Explosionen im Elektrolysiertrog durch Vermischen von Anoden- und Kathodengas. Wahrscheinlich Bildung eines mit H_2-entzündlichen Gases. Es ist Zusatz von neuer Schmelze erforderlich.

[2]) Strom kurz unterbrochen.

Reinigung des Rohfluorides.

Zum Sammeln größerer Mengen Stickstoff-3-fluorid wurden die Elektrolysengase, da NF_3 gegen Wasser unempfindlich ist, in einen großen Gasometer eingelassen und dort über Wasser aufbewahrt. Man hatte hierdurch eventuell noch den Vorteil, daß irgendwelche während der Elektrolyse gebildeten hydrolysierbaren Fremdgase entfernt wurden.

Je nach Gebrauch kondensierte man das Rohgas in einer Gasfalle, nachdem es durch mehrere $CaCl_2$-Trockenröhren oberflächlich von H_2O befreit war.

Die Reinfraktionierung des NF_3 wurde in dem im hiesigen Institut sehr bewährten Fraktionierapparat ausgeführt, der in der Arbeit über das Sauerstofffluorid[1]) eingehend beschrieben ist. In den meisten Fällen genügte eine zweimalige Destillation nicht, um das NF_3 völlig klar zu bekommen. Eine Trübung der Flüssigkeit, hervorgerufen durch Spuren N_2O, verblieb auch, falls nicht die dritte Destillation des Gases sehr vorsichtig und langsam vorgenommen wurde. Selbst völlig klar destilliertes Stickstoff-3-fluorid enthält bisweilen noch geringe Spuren N_2O.

Namentlich bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte sich, daß die Zeit-Temperaturkurve noch zwei Haltepunkte aufwies, die auf Verunreinigungen des NF_3 mit N_2O und einem Stoffe wie etwa NH_2F resp. NHF_2 zurückzuführen sind. Es wurde noch versucht, das Rohgas durch Schütteln mit Jodwasserstoff weiter zu reinigen. Das so behandelte Gas wurde dann nochmals fraktioniert, jedoch gelang es nur selten, das N_2O restlos zu beseitigen, so daß ca. 1 % N_2O noch im NF_3 enthalten blieb. Alle Angaben im Folgenden beziehen sich auf ein Stickstofffluorid von ca. 99 % NF_3 und 1 % N_2O.

Ein chemisches Verfahren zur Entfernung des N_2O aus dem Stickstofffluorid wurde zurzeit noch nicht gefunden.

[1]) Otto Ruff und Walter Menzel, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 190 (1930) S. 259.

B. Die Reaktionen des Stickstoff-3-fluorids.

In der ersten Veröffentlichung über das Stickstoff-3-fluorid[1]) sind einige chemische Eigenschaften des Gases schon kurz erwähnt; z. B. in erster Linie seine Beständigkeit gegenüber den gebräuchlichsten Agenzien wie H_2O, KOH, Hg, MnO_2, Glas. Ebenso wird es beim Hindurchschlagen eines elektrischen Funkens nicht verändert. Näher untersucht wurde die Reaktion, die eintrat, wenn man mit Wasserdampf gesättigtes NF_3 mit einem Funken zündete, eine Umsetzung, die freiwillig im wesentlichen nach der Gleichung: $2NF_3 + 3H_2O = 6HF + N_2O_3$ verlief. Sie soll in vorliegender Arbeit nicht mehr weiter berücksichtigt werden. Die Reaktion $2NF_3 + 3H_2 = N_2 + 6HF$ wird ebenfalls noch angegeben. Sie verläuft bei Funkenzündung unter scharfem Knall und wurde später zur Bestimmung der Bildungswärme verwandt.

Es stand zur Aufgabe, die Reaktionen des Stickstoff-3-fluorids mit einer möglichst großen Anzahl Metallen und Metalloiden, ferner einigen Oxyden, verschiedenen wichtigen Salzen, Lösungen und Gasen zu beobachten und zu untersuchen. Hierbei zeigte sich das Gas immerhin reaktionsfähiger, als man anfänglich seiner Beständigkeit wegen erwartete. Allerdings reagierten fast alle mit NF_3 in Berührung gebrachten Stoffe nur bei gelindem, in der Mehrzahl der Fälle erst bei stärkerem Erwärmen. Für die Versuche wurde folgende Anordnung gewählt:

Kleine Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas, in die der betreffende Stoff eingeführt war, wurden an die Vakuumapparatur angeschlossen, längere Zeit im Vakuum durch Ausheizen getrocknet, dann bis zu Atmosphärendruck mit Stickstoff-3-fluorid gefüllt und die Reaktion in der Kälte und beim Erhitzen mit der Bunsenflamme beobachtet. Bei der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Temperaturen, bei denen die Reaktion einsetzte, nur annähernd, wie z. B. „bei gelindem Erwärmen", „stärkerem Erhitzen", „Rotglut des Glases" usw. angegeben.

---

[1]) O. Ruff, J. Fischer u. F. Luft, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 172 (1928) S. 417.

I. Reaktionen des NF_3 mit Elementen, Oxyden und Salzen.

Das Ergebnis zeigen die nachstehenden Tabellen.

	Reaktionsform	Einsetzen der Reaktion nach	Produkte
Li	Heftiges Erglühen	gelindem Erwärmen	LiF und Li_3N
K	Heftige Feuererscheinung	geringem Erwärmen, kalt: Reaktion nur oberflächlich	KF, K_3N (?) u. N_2
Na	Ebenso	Ebenso	Ebenso
Cu	Oberflächlich	schwachem Erglühen	Grün und bläulich schillernder Überzug von Fluorid neben N_2
Ag	Oberflächlich noch weniger	Rotglühen	Hauch von AgF
Mg	Oberflächlich sehr träge	Rotglühen	Weißer Überzug
Ca	Funkenbildung kleinst. Teilchen, Bedeckung bei größeren	Rotglühen	CaF_2 und Ca_3N_2
Ba	Weißer Rauch, helles Feuer	gelindem Erwärmen (ca. 200°)	BaF_2 und Ba_3N_2
Zn	Feuererscheinung	ca. 200°	ZnF_2 (Spuren Nitrid) N_2
Cd	Oberflächlich	Schmelzen	Grün-gelbes Sublimat, Fluorid, Nitrid (?) N_2
Hg	Oberflächlich	gelindem Erhitzen	Braun-gelber Beschlag von HgF
	Feuersternchen	Sieden	HgF; N_2
B	Explosionsartig, helles Licht	Rotglut	BF_3, N_2
Al	Nichts, höchstens Überzug	—	—
C	Nichts	—	—
Si	Weiße Nebel, Feuer	ca. 500°	SiF_4; N_2
Sn	Wie zuvor	ca. 500°	SnF_4; N_2
Pb	Oberflächl. Angriff	Schmelzen	Weißer, schwachgelb gefärbter Überzug
P	Nichts	—	—
As	Fahlblaue Flamme	Erhitzen	AsF_3; N_2
Sb	Weißer, gelbbrauner Dampf	gelindem Erwärmen	SbF_3 (?); N_2
Bi	Nichts	—	—

	Reaktionsform	Einsetzen der Reaktion nach	Produkte
Cr, Mo, W, Mn, S, Br, J, Co, Ni	Nichts	—	—
Fe	Schwach. Aufglühen	Erhitzen	FeF_2 (?) N_2
Platin-Metalle	Nichts	starke Rotglut	—
CaO, MgO, ZnO, Al_2O_3, La_2O_3, PbO	Nichts	—	—
SiO_2	Braune Dämpfe	starkem Glühen	SiF_4; Stickoxyde
ZrO_2, TiO_2, SnO_2	Ähnlich	—	—
P_2O_5	Feuererscheinung	Schmelzen	Gelb gefärbte Masse (?)
As_2O_3, Sb_2O_3 .	Feuererscheinung	Erhitzen	Fluoride und Stickoxyde
Ta_2O_5, Cr_2O_3, CrO_3	Nichts	—	—
MoO_3, WO_3 . .	Braune Dämpfe	Rotglut	Oxyfluoride und Stickstoff
U_3O_8, MnO_2, Fe_2O_3, KNO_3, $AlCl_3$ . . . . $HgCl_2$, $AgNO_3$.	Nichts	—	—
$CuSO_4$	Zersetzung	Rotglut	Etwas rot-braunes, wohl basisches Sulfat od. Fluorid, etw. Stickstoff
KJ	Jodentwicklung	Erhitzen	J_2; N_2

II. Reaktionen des NF_3 mit Gasen.

Die Gase wurden im Verhältnis 1 : 1 mit NF_3 über Quecksilber in einem Reagenzglas gemischt und im Oberteil des Glases erwärmt.

	Reaktionsform	Einsetzen der Reaktion nach	Produkte
H_2, NH_3 . . . . Leuchtgas	Explosion mit lautem Knall	dunkler Rotglut	HF, N_2 etc.
CO	Verpuffen	Erwärmen	NO, CF_4 (?)
CH_4	Verätzung d. Glases od. scharf. Knall	schwachem Erwärmen, stärkerem Erhitzen	HCN, HF [1]
C_2H_2	Ähnlich	—	—
H_2S	Scharfer Knall	Funken	Nicht untersucht
SO_2	Nichts	—	—

[1] Wahrscheinliche Reaktionsform $CH_4 + NF_3 = 3HF + HCN$.

III. Reaktionen des NF_3 mit Flüssigkeiten.

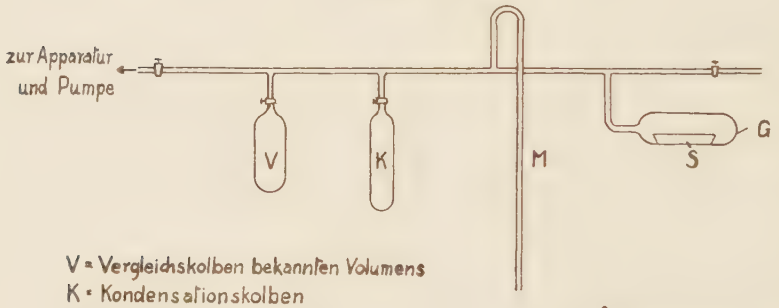
Das NF_3 wurde in Reagenzgläsern über Quecksilber abgesperrt und nach dem Zulassen verschiedener Flüssigkeiten über diesen einige Wochen lang aufbewahrt. In keinem Fall war eine merkliche Volumverminderung festzustellen. Verwendet wurden: H_2O; 20% KOH, Barytwasser; ca. 20% CsOH, konz. Ammoniak, Lösungen von $Cu(OH)_2 . 4NH_3$; $Ag(OH) . 4NH_3$; $K_2HgJ_4 + KOH$; $NaHPbO_2$; $NaHSnO_2$.

IV. Genauere Ausführung einer Reihe bemerkenswerter Reaktionen.

1. $NF_3 + Hg$.

Nachdem grobqualitativ festgestellt war, daß Quecksilber mit NF_3 unter HgF-Bildung beim Erwärmen reagiert, schien diese Reaktion geeignet, näher zu untersuchen, ob mit Quecksilber eine partielle Reduktion des NF_3 z. B. zu NF_2 möglich ist, oder ob nur Stickstoff und Quecksilberfluorür entstehen. (Zeichnung der Versuchsanordnung s. Fig. 2.)

Figur No. 2



V = Vergleichskolben bekannten Volumens
K = Kondensationskolben
M = Quecksilbermanometer
S = Porzellanschiffchen mit Hg
G = Glasrohr (schwer schmelzbar)

Apparatur zur Reduktion des NF_3 mit Quecksilber.

Hierzu wurde in einer Vakuumapparatur von möglichst kleinem Volumen mit einem entsprechend kleinen Manometer gearbeitet, das Quecksilber in ein Porzellanschiffchen eingewogen und genaue Druckmessungen vorgenommen.

Das Apparaturvolumen einschließlich Manometerrohrkorrektur war mit Hilfe eines genau geeichten Vergleichskolbens, der mit Luft bei Atmosphärendruck gefüllt war, während die Apparatur unter Vakuum stand, durch Druckausgleich zu ermitteln. Der Versuch verlief folgendermaßen: Beim Erwärmen des Quecksilbers bis ca. 200° beschlägt sich das Metall und kurz vor seinem Siedepunkt setzt die Reaktion ein, die eine Volumenverminderung zur Folge hat.

Es ergeben sich nachstehende Berechnungen: Nach oben angegebenen Messungen beträgt das Apparaturvolumen bis zum Manometerstand 225 — 29,6 cm^3.

Für die anzubringende Manometerrohrkorrektur ergibt sich: 0,113 cm^3 pro cm Manometerrohrlänge. Das anfangs gemessene Volumen erhöht sich um 225 — 20 = 205 mm Manometerrohrlänge = 20,5 . 0,113 = 2,32 cm^3, so daß die Apparatur bei Atmosphärendruck ein Volumen von 29,6 + 2,32 = 31,92 cm^3 hat.

Nach dem Versuch beträgt die Volumenverminderung 72 mm, so daß bei Berücksichtigung der Korrektur noch 31,51 cm^3 Gas in der Apparatur verblieben sind, welches unter einem Druck von 760 — 72 mm steht.

In Normalbedingungen umgerechnet ergibt sich für die übrig bleibende Gasmenge 28,5 cm^3, so daß man als Ergebnis des beim Versuch verbrauchten Gases erhält:

$$31{,}92 - 28{,}5 = 3{,}42 \text{ cm}^3.$$

Nach Einkühlen des Kondensationsröhrchens in flüssiger Luft steht das Gas unter einem Druck von 276 mm. Hieraus errechnet sich das Volumen des nicht kondensierten Gases nach Anbringen der Manometerkorrektur zu 29,18 cm^3 auf Normalbedingungen umgerechnet 10,6 cm^3.

Nach Feststellung dieser Daten ergibt sich folgendes Bild:

Vor dem Versuch vorhandenes Gas . .	32,92 cm^3
Bei dem Versuch verbrauchtes Gas . .	3,42 „
Restvolumen	28,50 cm^3
Davon nicht kondensierbar	10,60 „
Insgesamt kondensiert	17,90 cm^3

Bei der Reaktion Hg + NF_3 im Glasrohr sind folgende Umsetzungen möglich:

a) Reaktion des NF_3 mit SiO_2:

1. $4NF_3 + 3SiO_2 = 2NO + N_2O_4 + 3SiF_4$;
2. $2NF_3 + SiO_2 = SiF_4 + 2NOF$.

b) Reaktion des NF_3 mit Hg:

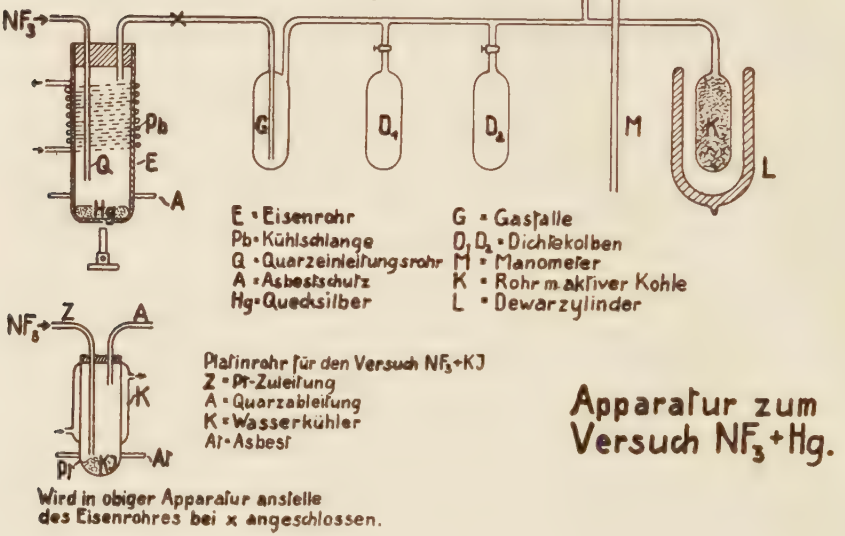
1. $NF_3 + Hg = NF_2 + HgF$;
2. $2NF_3 + 6Hg = N_2 + 6HgF$.

Da die aus Gleichung a) 1. und a) 2. entstehenden Reaktionsprodukte kondensierbar sind, so kann man, da beide Male aus 2 Volumina NF_3 3 Volumina kondensierbares Gas entstehen, wie folgt, rechnen: Es wurden zwei Drittel der kondensierbaren 17,9 cm^3 = 11,92 cm^3 NF_3 für die Reaktionen mit SiO_2 verbraucht. Es bleibt ein Rest von 31,92 — 11,92 = 20,0 cm^3 Gas, der auf Rechnung von Formel b) 1. resp. b) 2. geht. Von diesen 20,0 cm^3 sind 10,6 cm^3 unkondensierbarer Gasrest geblieben. Es ist also eine Volumenverminderung um fast genau die Hälfte eingetreten, woraus man schließen kann,

daß die Einwirkung von NF_3 auf Quecksilber nur nach Gleichung b) 2. verläuft. Diese erfüllt die Bedingung einer Volumenverminderung um die Hälfte; nach Formel b) 1. müßte eine Volumengleichheit bestehen bleiben. Die geringe Differenz von 0,6 cm^3 ist eventuell auf Spuren NF_3 zurückzuführen, die sich der Kondensation entzogen haben.

Der Versuch mit Quecksilber wurde nochmals in einem Eisenrohr wiederholt. (Zeichnung der Versuchsanordnung s. Fig. 3.)

Figur No.3



Apparatur zum Versuch NF_3+Hg.

Die Druckmessungen wurden jedoch dieses Mal vernachlässigt, und statt deren die gasförmigen Reaktionsprodukte in einem mit aktiver Kohle beschickten in flüssiger Luft eingekühlten Kolben aufgefangen.

Nach Ausheizen des Quecksilbers im Vakuum wird das NF_3 zu dem siedenden Hg eintreten gelassen. Schon bevor das Manometer Atmosphärendruck zeigt, setzt die Reaktion heftig ein. Bei dauernder Zufuhr von NF_3 entsteht Überdruck, der kontinuierlich durch Kondensation der gasförmigen Reaktionsprodukte in oben erwähnten Kolben ausgeglichen wird. Die Versuchsdauer beträgt ca. 10 Minuten. Nach Beendigung des Versuchs wird das Kondensationskölbchens langsam aufgetaut, und in zwei an der Apparatur befindlichen Dichtekolben werden die Gasdichten der kondensierten Reaktionsprodukte nacheinander ermittelt.

Dichtebestimmungen.

I. $p = 756{,}5$ mm Gewicht des Gases: 0,0292 g
$t = 16{,}2^0$
$v = 25{,}2$ cm³ $D = \mathbf{27{,}6}$.

II. $p = 756{,}5$ mm Gewicht des Gases: 0,0629 g
$t = 16{,}5^0$
$v = 54{,}2$ cm³ $D = \mathbf{27{,}7}$.

Nach den ersten Zahlen ist dieser Anteil der gasförmigen Reaktionsprodukte eindeutig als Stickstoff anzusprechen. Durch Erwärmen des Kondensationskolbens wurde weiteres Gas ausgetrieben, dessen Dichte

III. $p = 754{,}5$ mm Gewicht des Gases: 0,0899 g
$t = 18{,}0^0$
$v = 54{,}2$ cm³ $D = \mathbf{40{,}1}$ betrug.

Dieses Gasgemisch wurde im Dichtekolben mit Kalilauge behandelt, wobei ein beträchtlicher Teil in Lösung ging. Der Gasraum über der Lauge wurde ausgemessen und sein Volumen durch Auswägen mit Wasser bestimmt. Es betrug 33,7 cm³ unter einem Wassersäulendruck von 16,5 cm oder 16,5 : 13,6 = 1,21 cm Hg. Der Wasserdampfpartialdruck bei 18° beträgt 15,5 mm, so daß, um das wahre Volumen des in der Kalilauge nicht absorbierten Gases zu erhalten, man insgesamt die Korrektur von 15,5 + 12,1 = 27,6 mm vom Barometerstand in Abzug bringen muß. Das Volumen beträgt 30,2 cm³.

Von Kalilauge absorbiert: 54,2 — 30,2 = 24,0 cm³. Von dem in Kalilauge nicht löslichen Gase wurde abermals eine Dichtebestimmung ausgeführt, die nach Berücksichtigung der Wasserdampfkorrekturen den Wert

IV. $p = 190{,}5$ mm Gewicht des Gases: 0,0102 g
$t = 19{,}0^0$
$v = 25{,}2$ cm³ $D = \mathbf{39{,}5}$ ergab.

Dieses Gas war in flüssiger Luft nicht zu kondensieren. Eine geringe Menge des von Kalilauge nicht aufgenommenen Gases war jedoch kondensierbar. Seine Dichte betrug:

V. $p = 49{,}0$ mm Gewicht des Gases: 0,0041 g!
$t = 18{,}5^0$
$v = 25{,}2$ cm³ $D = \mathbf{60{,}4}$.

Die Gasmenge in cm³ ist = 2,52.

Der langsamen Diffusion des Stickstoff-3-fluorids wegen, war in dem scheinbar nicht kondensierbaren Gase eine gewisse Menge NF_3 enthalten, die sich wiederum dem kondensierten entzog.

Betrachtet man die gefundenen Daten, so kann man zusammenfassend folgende Überlegungen anstellen:

Es beträgt die Gesamtgasmenge: 54,2 cm³, von KOH nicht absorbiert blieben 30,2 cm³, davon 2,52 cm³ (D = 60,4) in flüssiger

Luft kondensierbar. Für die Dichte des in KOH nicht absorbierten und durch flüssige Luft nicht kondensierten Gases ergibt sich ein Maximalwert von

$$2{,}52 \cdot 71 \ (NF_3 \text{ angenommen}) + (30{,}2 - 2{,}52) \cdot x = 30{,}2 \cdot 39{,}5.$$

$$x = \frac{1192 - 179}{27{,}68} = \mathbf{36{,}65}.$$

Es ist anzunehmen, daß hier eine Mischung mehrerer Gase, und zwar N_2, wenig der Kondensation entgangenes NF_3 und ein in flüssiger Luft nicht kondensierbares Gas vorliegt. Die Lösung des in Kalilauge absorbierten Gases wird mit Lanthanacetatlösung auf F' und auf sein Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung geprüft. Beide Reaktionen sind negativ. Beim Ansäuern ist jedoch eine schwache CO_2-Entwicklung zu beobachten, dessen Vorhandensein von der Reaktion $2N_2O_3 + 3C = 3CO_2 + 2N_2$ herrührt. Sie entstand beim Austreiben des Gases aus dem Kohlekolben durch Erwärmen. Es hat sich also wiederum N_2, HgF und durch die Reaktion mit dem Glase der Zu- und Ableitungsrohre wenig N_2O_3 gebildet. Somit hat auch dieser Versuch ein außergewöhnliches Ergebnis nicht gezeitigt.

2. $NF_3 + KJ$ im Platinrohr.

Wie schon oberflächlich festgestellt, geht die Reaktion $NF_3 + KJ$ in der Hitze unter starker Jodabscheidung vor sich. Um die Umsetzungen hierbei näher zu untersuchen, wurde der Versuch im Platinrohr wiederholt (Zeichnung der Versuchsanordnung s. Fig. 3).

Das Platinrohr, welches mit Wasserkühler und Asbest umkleidet ist, befindet sich an derselben Stelle der Apparatur wie das Eisenrohr beim Quecksilberversuch. Ebenso ist die Ausführung im wesentlichen dieselbe. Das Platinrohr wird mit fein gepulvertem, scharf getrocknetem Kaliumjodid beschickt und nochmals im Vakuum ausgeheizt. Man läßt nun durch das Platinzuleitungsrohr Z zu dem bis zur Rotglut des Platins erhitzten Kaliumjodid Stickstoff-3-fluorid aus der Vakuumapparatur hinzutreten. Die Reaktion setzt ein, als das Manometer geringen Überdruck zeigt, wobei das Platinrohr hell aufglüht und das Ableitungsrohr A aus Glas, sowie die dahinter angeschlossene Gasfalle mit braunem Sublimat beschlägt. Die entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte werden wiederum in dem mit aktiver Kohle gefüllten, in flüssiger Luft eingekühlten Kondensationskolben aufgefangen.

Die ersten Dichtebestimmungen bei langsamem Auftauen des Kolbens ergeben wiederum eindeutig Stickstoff. Ihre Werte betragen 28,7 und 27,9.

Der gesamte noch in der Kohle befindliche Gasrest wird durch Erwärmen des Kondensationskolbens ausgetrieben und in flüssiger Luft kondensiert. Die Gesamtdichte dieses Kondensats ergibt den Wert 85,5. Das Gas ist bei Zimmertemperatur leicht braun gefärbt.

Es muß also wiederum eine unbedeutende Stickoxydbildung stattgehabt haben. Bei langsamem Einsaugen von KOH kann man das Auftreten von Kieselsäuretrübung durch Zersetzen des SiF_4 und Verschwinden der Braunfärbung beobachten. Das Gas, das über der Kalilauge verbleibt, hat eine Dichte von 56,2 und ein Volumen von 24,8 cm³. Es besteht aus einem Gemisch von NF_3 und Stickstoff. Irgendwelche Anzeichen, die auf Entstehen eines NF_2 hindeuten könnten, sind nicht vorhanden. Die zur Untersuchung stehende Gesamtgasmenge hat ein Volumen von 71,4 cm³, so daß 71,4 — 24,8 = 46,6 cm³ von Kalilauge aufgenommen wurden. Durch Titration mit n/10 $KMnO_4$-Lösung wird ermittelt, daß 9,3 cm³ davon auf N_2O_3 entfallen. Der Rest besteht aus SiF_4 und wenig CO_2. (Betreffs CO_2 s. Versuch 1.)

Es ist also erwiesen, daß die Reaktion zwischen Kaliumjodid und Stickstoff-3-fluorid nach der Gleichung $2\,NF_3 + 6\,KJ = 6\,KF + N_2 + 3\,J_2$ verläuft.

3. $NF_3 + KCl$.

In genau derselben Weise wurde Kaliumchlorid mit NF_3 umgesetzt. Es bildet sich freies Chlor, und man beobachtet einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie beim Kaliumjodid. Die Umsetzungsgleichung lautet hier ganz analog $2\,NF_3 + 6\,KCl = 6\,KF + N_2 + 3\,Cl_2$.

4. $NF_3 + F_2$.

Die Einwirkung von elementarem Fluor auf Stickstoff-3-fluorid war wert, genau untersucht zu werden, da, wenn es gelang sie zur Reaktion zu bringen, die Bildung eines höheren Stickstofffluorids, vornehmlich des NF_5, zu erwarten war. Für die Versuche einer Vereinigung von NF_3 mit F_2 waren zwei Methoden in Aussicht genommen:

a) Vereinigung durch Glimmentladung im Ozonisator.
b) Vereinigung bei höherer Temperatur (200—600°) im Platinrohr.

Leider führten beide Versuche zu keinem Ergebnis, wenn auch, namentlich bei der Ozonisation des NF_3-F_2-Gemisches, die Möglichkeit einer NF_5-Bildung bestand, jedoch in so geringem Maße, daß ein genauer Nachweis nicht möglich war. Daß eine direkte Vereinigung von NF_3 mit Fluor vielleicht mit Hilfe geeigneter Katalysatoren gelingen wird, ist bei der Wahl der richtigen Versuchsbedingungen durchaus wahrscheinlich.

Durch Vergleich der benachbarten Fluoride im periodischen System einen ungefähren Siedepunkt des NF_5 vorauszubestimmen, erweist sich als schwierig.

Betrachtet man die Reihe:

(NF_5	= x)	N	(NF_3 = — 119,5°)
(PF_5	= — 75°)	P	(PF_3 = — 95,0°)
(AsF_5	= — 53°)	As	(AsF_3 = + 63,0°)
(SbF_5	= + 149°)	Sb	(SbF_3 = + 319,0°),

so erkennt man das Sinken der Siedepunkte der (5)-Fluoride in der Reihe Sb – As — P — N, so daß man annehmen muß, daß der Siedepunkt des NF_5 mindestens unterhalb — 75° liegen müßte. Da SbF_5, AsF_3 und SbF_3 einer mehr oder minder starken Assoziation unterworfen sind, kann man ihre Siedepunkte für diese Betrachtung schlecht verwerten. Die Differenz zwischen den Siedepunkten von AsF_5 und PF_5 beträgt 22°, die zwischen PF_3 und NF_3 24,5°, so daß der Siedepunkt des NF_5 bei zirka — 100° C liegen dürfte.

Versuch im Ozonisator.

Das Fluor gelangt aus dem Elektrolysiergefäß nach der üblichen Reinigung (Kupferfalle mit KF; Kupferfalle bis — 150° C eingekühlt, zum Ausfrieren eventueller Kohlenstofffluoride und Resten von HF) in eine Gasfalle, die mit 4—5 cm³ reinstem NF_3 gefüllt ist. Das Einleitungsrohr, durch welches das Fluor eintritt, reicht bis fast auf den Boden der Falle. Diese wird in einem Kupferblock auf einer Temperatur gehalten, wo das NF_3 ungefähr einen Partialdruck von $^1/_3$ Atmosphäre hat (253 mm bei — 139° C). So strömt ungefähr ein Gasgemisch von $1\,F_2 + 2\,NF_3$ langsam durch den Ozonisator. Dieser ist nach dem Modell des Berthelot-Ozonisators aus Quarz angefertigt und liefert 2,5 % Ozon im Mittel. Die Ozonausbeute wurde nach Riesenfeld und Schwab[1]) mit einer Borsäure gesättigten Lösung von 10 g KJ in 100 cm³ Wasser, durch Zurücktitrieren des ausgeschiedenen Jods mit $n/10\,Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt. Hinter dem Ozonisator befinden sich zwei Gasfallen A und B zum Kondensieren der Reaktionsprodukte. Der Fluorapparat entwickelte bei 6,5 Amp. 25 cm³ F_2 pro Min. Temperatur des Kupferblocks zum Einkühlen des NF_3 beträgt — 139° C; Versuchsdauer 3¼ Stunde. Während des Versuchs ist eine auffällige Beobachtung nicht zu machen.

In der letzten Gasfalle B der Apparatur befanden sich 2 cm³ einer schwach gelb gefärbten klaren Flüssigkeit. Sie hatte als Verschluß nur ein mit grobkörnigem KF gefülltes Trockenrohr, so daß wahrscheinlich ein beträchtlicher Teil Sauerstoff aus der Luft mitkondensiert wurde. Zum Fraktionieren wurde der Apparat benutzt, der in der Arbeit über das Sauerstofffluorid von Ruff und Menzel[2]) beschrieben ist. Beim Destillieren unter Atmosphärendruck zeigten sich 2 Haltepunkte bei — 186° C und — 183°. Eine Bestimmung der Gasdichte ergab den Wert 30,3. Man muß also die Anteile der Gasfalle B als Sauerstoff aus der Luft mit einer kleinen Menge Fluor ansprechen. In der Gasfalle A befinden sich nach dem Versuch zirka 7 cm³ einer stärker gelb gefärbten Flüssigkeit. Diese wird ebenfalls einer Fraktionierung unterworfen.

---

[1]) Riesenfeld und Schwab, Ber. 1925, S. 20.

[2]) Ruff u. Menzel, l. c.

I. Vorlauf: stark gelb gefärbt, destilliert unter Atmosphärendruck bei — 185° C.

Die Dichten betragen:

a) p = 745 mm Gewicht des Gases: 0,1980 g
t = 22,2°
v = 155 cm³ D = **31,6.**

b) p = 745 mm Gewicht des Gases: 0,1978 g
t = 22,2°
v = 155 cm³ D = **31,5.**

Der Vorlauf besteht im wesentlichen aus O_2. Zwei weitere Bestimmungen ergaben 31,1 und 31,3.

II. Hauptlauf: Es destilliert von — 150—133° C[1]) eine farblose klare Flüssigkeit mit einer Spur von Gelbfärbung. Die beiden ersten Dichtebestimmungen ergeben folgende Werte:

a) p = 747 mm Gewicht des Gases: 0,4884 g
t = 20,0°
v = 205,0 cm³ D = **58,4.**

b) p = 747 mm Gewicht des Gases: 0,5136 g
t = 20,8°
v = 205,0 cm³ D = **61,4.**

Das Gas riecht noch nach Fluor und besteht aus einer Mischung von NF_3, O_2 und F_2. Die darauf folgenden Dichten zeigen schon die Werte des reinen Stickstoff-3-fluorids.

c) p = 743 mm Gewicht des Gases: 0,4460 g
t = 21,3°
v = 155,0 cm³ D = **71,1.**

d) p = 745 mm Gewicht des Gases: 0,4475 g
t = 21,5°
v = 155,0 cm³ D = **71,3.**

Der Nachlauf, eine Spur weißen festen Körpers, kann aus der Fraktionierkolonne nicht mehr herausdestilliert werden, da die Siedetemperatur des Körpers nicht erreicht wird, und bei stärkerem Heizen die Heizwickelung des Apparates durchbrannte.

Ein weiterer Ozonisationsversuch wurde unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, wobei die letzte mit der Außenluft in Berührung stehende Gasfalle durch einen schnellen, gut getrockneten Stickstoffstrom verschlossen wurde. Dies hatte zur Wirkung, daß nach Beendigung der Ozonisation die letzte Falle leer war. Dauer des Versuchs 2 Stunden.

Sämtliche Reaktionsprodukte befinden sich in der ersten Falle hinter dem Ozonisator; sie sind hellgelb, flüssig, mit Spuren weißen festen Körpers.

---

[1]) — 133° C am Thermoelement gemessene Außentemperatur entsprechen ca. — 120° C im Inneren des Fraktioniergefäßes.

I. Fraktion:

Haltepunkte bei — 186° und — 183°, darauf sinkt die Temperatur kontinuierlich bis — 133° C. Die Dichten ergeben nacheinander: 30,3; 30,25; 33,0; 33,0; 35,5, Gemisch von N_2 und F_2.

II. Fraktion:

Der Hauptlauf zeigt einen ausgeprägten Haltepunkt bei — 133° C. (s. Anm. S. 23). Es destilliert eine klare farblose Flüssigkeit. Ihre Dichte beträgt 71,4 (NF_3).

III. Fraktion:

Nach Beendigung der Destillation des NF_3 wird zum Auffangen des Nachlaufs die Fraktionierkolonne völlig aufgetaut. Das kondensierte Produkt ist weiß, feucht und fest. Mit der leider sehr geringen Menge wird eine Dichtebestimmung angestellt; sie ergibt den Wert 80,0. Man kann wiederum annehmen, daß es ein Gemisch von NF_3 und SiF_4 ist. Es bleiben jedoch beim Einsaugen von destilliertem Wasser in den Dichtekolben die weißen Häutchen von SiO_2 von der Zersetzung des SiF_4 aus.

Die wässerige Lösung wird mit Lanthanacetat auf F' geprüft. Die Reaktion ist stark positiv. Eine Probe auf HNO_3 mit Ferrosulfat/Schwefelsäure verläuft ebenfalls positiv. Ebenso ist die Salpetersäurereaktion mit Nitron eindeutig. Man könnte kühn folgern, daß somit die eventuellen Hydrolyseprodukte des NF_5 nachgewiesen sind, die nach der Formel:

$$NF_5 + 3\,H_2O = 5\,HF + HNO_3$$

entstehen. Bei größeren Gasmengen hätte man die Nitronreaktion quantitativ ausführen und das Verhältnis NF_3 zu NF_5 in dem Gasgemisch bestimmen können. Es ist jedoch eher anzunehmen, daß sich im Ozonisator aus NF_3 und F_2 mit einer Spur Sauerstoff NO_2F gebildet hat, das schließlich nach der Zersetzung mit Wasser Salpetersäure entstehen ließ.

Weitere Versuche, durch direkte Vereinigung von NF_3 und F_2 NF_5 zu erhalten, werden in der gleichen Apparatur angestellt, an Stelle des Ozonisators jedoch ein starkwandiges, mit Heizwicklung und Thermoelement versehenes Platinrohr eingefügt, das mit grobkörnigen Stücken Flußspat beschickt war.

Versuch im Platinrohr.

Im Platinrohr wurden insgesamt drei Versuche vorgenommen, die sämtlich dasselbe Ergebnis hatten: Die letzte Gasfalle, wiederum mit Stickstoff verschlossen, bleibt leer. In Falle A befinden sich ca. 10 cm^3 hellgelber Flüssigkeit mit Spuren weißen festen Körpers. Die Fraktionierung und die Dichtebestimmungen unterscheiden sich kaum von den Versuchen im Ozonisator und zeitigen kein neues Ergebnis.

Tabelle der Fraktionen und Dichten.

Vers.-Nr.	Dauer i. Std.	Temp. i. Pt-Rohr °C.	Dichten: I. Frakt. — 187°	II. Frakt. — 133°	III. Frakt. üb. — 133°	Ergebnis
1	2½	300	35,6 36,1	69,2	—	F_2; NF_3
2	2	500	35,1 36,2 37,6	70,0 70,7 67,1	98,7	F_2; NF_3; $SiF_4 + NF_3$
3	2¼	600	33,4 38,6	71,5	95,6	dto.

Bei Versuch 2 und 3 wurde das Platinrohr stark angegriffen. Es geht in die Gasfalle gelbbraunes PtF_4 mit über (Flüchtigkeit des PtF_4 über 500° C!). Die 3. Fraktion, auf die der meiste Wert gelegt wurde, bestand aus Spuren NF_3 und SiF_4. HNO_3 war in keinem Falle nach der Zersetzung mit Wasser nachzuweisen.

Im Anschluß an die vorangehend beschriebenen Beobachtungen wurden noch zwei weitere Versuche mit dem Ziele der Gewinnung eines höheren Stickstofffluorids von Herrn Dr.-Ing. E. Ascher ausgeführt.

1. Untersuchung des Verhaltens eines Gemisches von NF_3 und F_2 über KF im Kupferrohr bei höheren Temperaturen:

Fluor aus dem Apparat wurde durch flüssiges NF_3 bei einer solchen Temperatur (— 132°) geleitet, daß die abziehenden Gase F_2 und NF_3 im Verhältnis 1 : 1 enthielten. Das Gasgemisch durchzog dann ein Kupferrohr, das auf etwa 200° geheizt war und zwei mit wasserfreiem KF gefüllte Kupferschiffchen enthielt, und schließlich zwei Gasfallen, in denen es bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert wurde. Es wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, die nach den Ergebnissen der Fraktionierung lediglich NF_3 und F_2 enthielt; das KF war ebenfalls unverändert, seine Lösung in Wasser ergab keine Reaktion auf NO_3', die durch die Zersetzung einer etwa gebildeten Verbindung höherer Ordnung wie KNF_6 hätte verursacht werden können. Eine Reaktion hat also nicht stattgefunden.

2. Untersuchung des Verhaltens eines Gemisches von NF_3 mit ClF_3:

Ein Gemisch von N_2, NF_3 und ClF_3 im Verhältnis 1 : 1 : 1, hergestellt durch Einleiten von N_2 in flüssiges NF_3 bzw. ClF_3 bei geeigneten Temperaturen (— 132°, bzw. — 17°), wurde durch ein Platinrohr sowohl bei Zimmertemperatur als bei etwa 150° geleitet und das erhaltene Gasgemisch untersucht. Anhaltspunkte für das Eintreten einer Reaktion wurden nicht gefunden, die Kondensate enthielten das unveränderte NF_3 und ClF_3 neben geringen Mengen an Zersetzungsprodukten (SiF_4, Cl_2, vielleicht auch ClOF), die durch

eine Reaktion des ClF_3 mit Quarz unter dem Einfluß von Hahnfett und Picein entstanden waren. Wurden diese Gase durch Wasser geleitet, so enthielt dieses zwar F', Cl' und SiO_2, niemals aber NO_3'.

Es wurden demnach bei keinem der beschriebenen Verfahren Anzeichen für die Existenz eines höheren Stickstofffluorides gefunden.

5. NF_3 und einige Gase.

a) Wasserstoff.

Es ist festgestellt, daß ein Gemisch von Stickstofffluorid und Wasserstoff bei Funkenzündung heftig reagiert. Einige Versuche, das NF_3 mit H_2 partiell zu reduzieren, gelangen nicht. Hierzu wurde eine U-förmig gebogene Platinkapillare mit zwei Gasmeßrohren, in denen sich das NF_3-H_2-Gemisch befand, verbunden und dieses bei verschiedenen Temperaturen langsam durch die Kapillare geschickt. Das U-förmig gebogene Stück der Kapillare tauchte dabei in ein mit einem Thermometer versehenes Paraffinbad. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber. Pro Versuch passierte das Gas 15 mal langsam die Kapillare. Es wurden nacheinander acht Versuche, und zwar bei 50°, 75°, 100°, 150°, 200°, 250°, 300° und 350° C angestellt, wobei keine Kontraktion des Gasgemisches festzustellen war. In die Büretten waren 50,0 cm^3 NF_3 und 50,0 cm^3 H_2 eingefüllt. Bei stärkerem Erhitzen der Kapillare bis zur schwachen Rotglut erfolgte Explosion unter Zertrümmerung beider Gasbüretten. Falls wirklich intermediär eine partielle Reduktion etwa nach den Formeln:

$$NF_3 + H_2 = HF + NHF_2 \quad \text{oder}$$
$$NF_3 + 2H_2 = 2HF + NH_2F$$

statthat, so sind sicherlich die entstehenden Zwischenprodukte so leicht reduzierbar, daß sie schließlich doch sehr schnell zur Endreaktion

$$2NF_3 + 3H_2 = N_2 + 6HF$$

führen.

b) Methan.

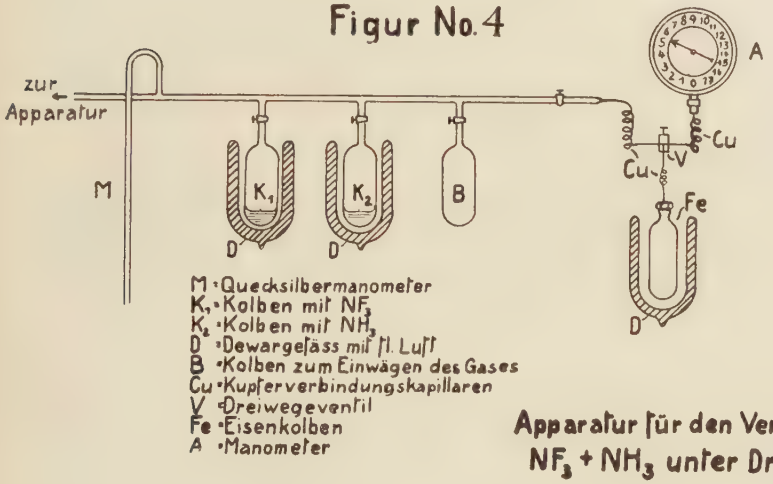
Eingefüllt 50,0 cm^3 NF_3; 50,0 cm^3 CH_4. Es zeigt sich bei acht Versuchen (bei den gleichen Temperaturen wie bei a) keinerlei Volumenänderung des Gasgemisches.

c) Ammoniak.

Einige Versuche mit Ammoniak, in der gleichen Form ausgeführt, ergeben zeitweilig kleine Kontraktionen verschiedener Größe. Auch bei Verwendung einer mit Palladium oder Platinasbest beschickten Quarzkapillare treten sie jedoch ohne Übereinstimmung auf. Um nun eindeutig festzustellen, ob überhaupt beim Zusammentritt von Ammoniak mit Stickstoff-3-fluorid eine Reaktion, die sich durch eine Kontraktion kund tut, statthat, wurde folgende Versuchsanordnung gewählt:

An die Vakuumapparatur wird mit dünnen Kupferleitungen ein Eisenkolben, der mit 3 Wegventil und Manometer versehen ist, angeschlossen, und in ihn aus den an der Apparatur befindlichen Vorratskolben NF_3 und NH_3 in gemessener Menge eingefroren. Unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln (mit Sand gefüllte Explosionskiste) wird der Eisenkolben, nachdem er durch das 3 Wegventil von der übrigen Apparatur abgeschlossen ist, bis auf Zimmertemperatur erwärmt und am Manometer die entstehenden Drucke abgelesen. (Zeichnung der Versuchsanordnung s. Fig. 4.)

Figur No. 4



Apparatur für den Versuch $NF_3 + NH_3$ unter Druck.

In den Eisenkolben eingefrorene Menge NF_3 und NH_3.

		cm^3	t^0	p/mm
1.	NH_3	155	22,2	700
2.	NH_3	155	22,2	685
3.	NH_3	155	22,2	686
4.	NF_3	155	22,1	567
5.	NF_3	155	22,2	581
6.	NF_3	155	22,1	581
7.	NF_3	155	22,2	590

Insgesamt eingefroren 1085 cm^3 bei einem mittleren Druck von 627 mm. Auf das Volumen von Eisenkolben + Manometer (gemessen mit 102,5 cm^3) ergibt es einen Druck von 8,74 Atm.

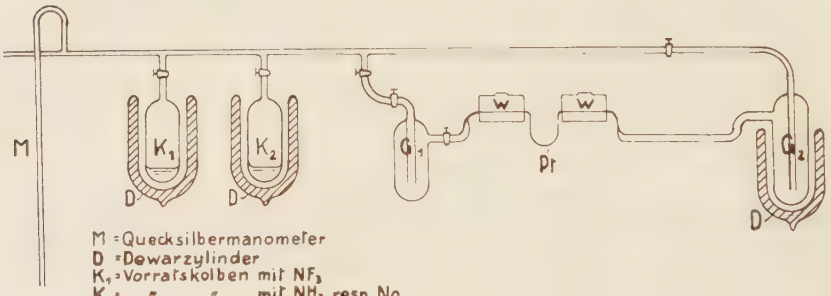
Beobachtung der Druckzunahme.

Zeit i. Min.	Atm.	Zeit i. Min.	Atm.
0[1])	2,75	3	3,50
4	3,75	5	4,00
6	4,25	7	4,50
8	4,75	9	5,00
12	5,25	16	5,50
18	5,75	20	6,00
22	6,25	24	6,50
26	6,75	32	7,00
35	7,25	44	7,50
71	8,50	101	8,65
116	8,65	156	8,65

Nach 12 Stunden blieb der Druck von 8.65 Atm. konstant. Es ist also durch wesentliche Druckverminderung das Eintreten einer Reaktion nicht nachzuweisen.

Um nochmals genau zu untersuchen, ob bei höherer Temperatur ebenfalls keine Kontraktion eintritt, wurde noch eine andere Versuchsanordnung getroffen (Zeichnung s. Fig. 5.) Die Platinkapillare

Figur No. 5



M = Quecksilbermanometer
D = Dewarzylinder
K_1 = Vorratskolben mit NF_3
K_2 = " " mit NH_3 resp. No
G_1 = Gasfalle 1
G_2 = " " 2
Pt = Platinkapillare
W = Wasserkühler

Reaktion von NF_3 mit NH_3 und NO in der Pt-Kapillare.

[1]) Druckzunahme bei Beginn des Auftauens nicht gemessen.

wird zwischen 2 Gasfallen an die Vakuumapparatur angeschlossen und zwar derart, daß das Gasgemisch durch Einfrieren resp. Auftauen aus Falle 1 in Falle 2 durch die Kapillare hindurchgezogen werden kann. Eine Druckänderung ist nach dem Auftauen in einem abgegrenzten Apparaturteil, in dem das Gasgemisch bei Zimmertemperatur unter einem bestimmten Druck steht, am Quecksilbermanometer zu beobachten.

In dem bezeichneten Teil befinden sich bei 22° 217 mm NF_3 und 269 mm NH_3 bis zum Manometerstand 133. Die Gase werden durch Einkühlen von Falle 2 in flüssiger Luft durch die Platinkapillare hindurchgesaugt und nach Wiederauftauen von Falle 2 in Falle 1 zurückgefroren. Diese Operation, die in ca. 2 Minuten vor sich geht, wird fünfmal wiederholt. Es tritt bei 22°, 75°, 200° (Paraffinbad) keine Volumenänderung auf. Auch ist bei Zusatz von einem kleinen Tropfen konz. Ammoniakwassers keine wesentliche Veränderung eingetreten.

d) $NO + NF_3$.

Mit der gleichen Versuchsanordnung wird auch NO mit NF_3 zur Reaktion zu bringen versucht. Auch hier zeigt sich von Zimmertemperatur bis 200° kein Ergebnis.

Gestattet man sich noch einen kurzen Überblick über die Reaktionen des NF_3, so kommt man zu folgendem zusammenfassenden Ergebnis:

Die Alkalimetalle zersetzen NF_3 in der Hitze heftig unter Feuererscheinung und binden das Fluor als Alkalifluorid, den Stickstoff als Alkalinitrid. Es sind die einzigen Stoffe, die scheinbar schon in der Kälte von NF_3 angegriffen werden. Ähnlich verhalten sich die Erdalkali-Metalle, jedoch ist die Einwirkung nur beim Barium besonders heftig, beim Magnesium aber schon außerordentlich träge. Hier ist von einer Nitridbildung nichts mehr zu beobachten.

Die Schwermetalle zeigen wenig Neigung, mit NF_3 zu reagieren. Hg, Si und Sn aber bilden unter Feuererscheinung Fluoride, ohne den Stickstoff zu binden. Die Reaktion mit Quecksilber verläuft, wie quantitativ festgestellt werden konnte, nach $2\,NF_3 + 6\,Hg = 6\,HgF + N_2$.

Arsen und Antimon reagieren unter Fluoridbildung, wobei Stickstoff frei wird; dagegen ist bei den anderen Metalloiden, speziell bei Schwefel und den Halogenen, keine Einwirkung festzustellen.

Die Oxyde der 2- und 3-wertigen Schwermetalle reagieren nicht, die der 4-wertigen mehr oder minder heftig unter Bildung von Fluorid und Stickoxyd. Die meisten anderen Oxyde werden außer MoO_3 und WO_3 kaum angegriffen.

Alkalikarbonat und -nitrat zeigen auch beim Erhitzen keine Reaktion. Alkalichlorid und -jodid scheiden in der Hitze Chlor und

Jod ab unter Bildung von Alkalifluorid und Stickstoff. Von Gasen reagieren alle wasserstoffhaltigen bei Zündung explosionsartig mit scharfem Knall, das CO mit dumpfem Knall.

Versuche, durch partielle Reduktion mit Hg, KJ und KCl ein NF_2, durch Einwirkung von elementarem Fluor auf NF_3 ein NF_5 darzustellen, gelangen nicht.

Eine Oxydations- oder Reduktionswirkung zeigt das Stickstofffluorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

C. Die physikalischen Konstanten des Stickstoff-3-fluorids.

a) Dampfdruck des NF_3.

In der ersten Veröffentlichung über das Stickstoff-3-fluorid[1]) ist im § 4 (physikalische Eigenschaften) eine Dampfdruckkurve roh gemessen worden. Sie ergibt die Siedetemperatur von — 119° C bei 760 mm.

Die Dampfdruckmessungen wurden mit sechsmal destilliertem NF_3 in der gleichen Weise wiederholt. An Stelle des Pentanthermometers trat ein genau geeichtes Thermoelement. Für jeden gemessenen Punkt wurde eine Einstellzeit von 15 bis 20 Minuten innegehalten. Von 9 Messungen weicht nur die letzte bei niedrigstem Druck um weniges von der Geraden $\log p / \frac{1}{T \cdot 10^3}$ ab. Die Siedetemperatur bei 760 mm ergibt sich durch Extrapolation zu — 120° C = 153° abs.

Es folgt die Tabelle der Dampfdruckkurve des Stickstoff-3-fluorids.

Nr.	p/mm	log p	t^0	T^0 abs.	$1/T \cdot 10^3$	Einst. Zeit	log p berechnet
1	652	2,814	— 123	150	6,67	15	652
2	557	2,75	— 125	148	6,75	15	590
3	325	2,512	— 135	138	7,24	17	329
4	196	2,292	— 143	130	7,69	15	192
5	49	1,690	— 160	113	8,85	15	48
6	15	1,176	— 171	102	9,80	20	15,5
7	7	0,845	— 178	95	10,52	20	6,6
8	3,7	0,568	— 182	91	11,00	15	3,7
9	3,0	0,477	— 183	90	11,11	20	3,2
Sp.	760		— 120	153	6,53		

[1]) Ruff, Fischer u. Luft, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 172 (1928) S. 421.

Aus der integrierten Form der vereinfachten Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$\log p = -\frac{\Lambda}{4{,}573 \cdot T_s} + C$$

ergibt sich $\Lambda = 2{,}38$ Cal pro Mol NF_3 für die Verdampfungswärme. Die Troutonsche Konstante ist $= \Lambda / T_s = 15{,}6$. Die früher mitgeteilten Zahlen für den Dampfdruck des NF_3 seien zum Vergleich nochmals angeführt.

Dampfdrucktabelle von Ruff, Luft und Fischer.[1])

T in °C	Dampfdr. mm Hg	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	log p
— 125	718	6,76	2,86
— 134	223	7,19	2,35
— 136	205	7,36	2,31
— 170	9,7	9,71	0,99
— 194	0,9	12,7	— 0,05

Die Siedetemperatur des Stickstoff-3-fluorids ist hiernach bei 760 mm Druck $=$ — 119° C. Die Gerade $\log p / \frac{1}{T} \cdot 10^3$ ergibt eine Verdampfungswärme von $\Lambda = 2{,}400$ Cal pro Mol NF_3 und den Wert $\Lambda / T_s = 16$.

b) Schmelzpunkt des NF_3.

Die Schmelztemperatur des Stickstoff-3-fluorids wurde mit K. Clusius gemessen. Sie betrug — 216,6° C $=$ 56,5° abs. Das Verfahren zur Messung der Schmelztemperatur ist infolge des äußerst niedrigen Schmelzpunktes verhältnismäßig kompliziert und in einer besonderen Arbeit „Die Schmelzpunkte des OF_2 und NF_3" von Ruff und Clusius[2]) beschrieben.

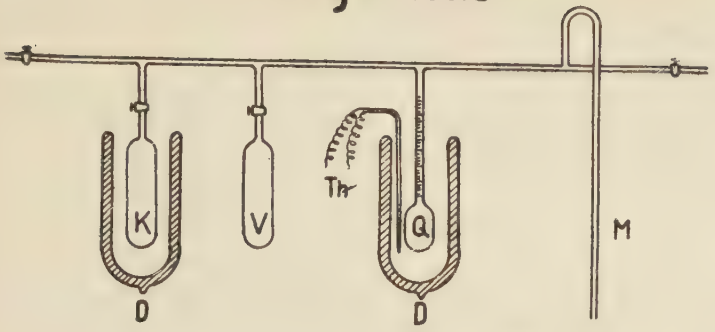
c) Spezifisches Gewicht des flüssigen NF_3.

Zeichnung der Versuchsanordnung s. Fig. 6. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts des flüssigen NF_3 wird der Dichtekolben K bis zu Atmosphärendruck mit NF_3 gefüllt und durch Auswiegen das Gewicht des Gases zugleich mit seiner Dichte bestimmt. Nach Auspumpen der gesamten Apparatur kondensiert man das NF_3 in das graduierte Quarzgefäß Q, das in einem mit flüssiger Luft gefüllten Dewar-Zylinder mit Sichtstreifen eingekühlt ist. Dicht an dem Quarzgefäß befindet sich ein Thermoelement. Das Volumen

[1]) Ruff, Luft u. Fischer, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 172 (1928) S. 421.

[2]) Ruff und Clusius, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 190 (1930) S. 267.

Figur No.6



D = Dewarzylinder
K = Vorratskolben mit NF_3
V = Dichtekolben
Th = Thermoelement
Q = graduiertes Quarzgefäss
M = Quecksilbermanometer

Bestimmung des spezifischen Gewichts von flüssigem NF_3

des Quarzgefäßes wird durch Auswiegen mit Quecksilber bis zu 11 verschiedenen Marken festgelegt. Das Volumen der Apparatur beträgt bis zur 3-mm-Marke am Manometer 17,5 — 3,75 cm³ (Korrektur). Es wurden fünf Bestimmungen ausgeführt, die folgende Werte ergaben:

Nr.	Dichte	spez. Gewicht	Temp. ° C
1	—	1,92[1])	— 187
2	70,9	1,84	— 187
3	71,2	1,88	— 187
4	70,8	1,83	— 186
5	70,7	1,86	— 188

Läßt man Wert 1 unberücksichtigt, so ergibt sich als Mittelwert für das spez. Gewicht des flüssigen Stickstoff-3-fluorids = **1,85**, für — 187° C = 87° abs.

Muster einer Berechnung (Versuch 3).

Versuch ausgeführt bei — 187° C.

Einwage NF_3: 0,5553 g.

Dichte: p = 696 mm
t = 20°
v = 205,1 cm³

D = **71,2.**

[1]) Nicht lange genug kondensiert.

Berechnung der g NF_3, die von der eingewogenen Menge auf Grund des Partialdruckes bei der Temperatur der flüssigen Luft in Abzug zu bringen sind.

Einzusetzendes Volumen:

Apparatur	17,50 cm³
— Manometerkorrektur	3,75 cm³
- Volumen fl. NF_3 im Quarzgefäß . .	0,29 cm³
	13,56 cm³
+ Volumen des Dichtekolbens . . .	205,1 cm³
	218,66 cm³.

Es wird ein Partialdruck von 3 mm in Rechnung gesetzt; es sind also abzuziehen:

$$\frac{3 \cdot 218{,}66 \cdot 273}{760 \cdot 295{,}5} = 0{,}799 \text{ cm}^3 \text{ } NF_3$$

$$\text{oder} = 2{,}5 \text{ mg } NF_3.$$

Es füllen also 0,5553 — 0,0025 = 0,5528 g NF_3 das graduierte Quarzgefäß bis zur Marke 4, entsprechend 3,987 g Hg, was ein Volumen von 3,987 : 13,6 = 0,293 cm³ bedeutet. Das spezifische Gewicht beträgt also:

$$\frac{0{,}5528}{0{,}293} = 1{,}88.$$

D. Die Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids.

Das große Interesse, das die in der letzten Zeit entdeckten binären Nichtmetallfluoride für sich beansprucht haben, erforderte die Bestimmung ihrer Verbrennungs- und Bildungswärmen. Die kürzlich geschaffenen Daten für die Bildungswärmen von ClF (Otto Ruff und F. Laass[1]) und OF_2 (Otto Ruff und Walter Menzel[2]), denen die des NF_3 folgt, die des ClF_3 in Angriff genommen ist, sind eine wertvolle Bereicherung in dem Gebiete der Thermochemie des Fluors. Otto Ruff und Fischer[3]) geben in ihrer ersten Veröffentlichung über das Stickstoff-3-fluorid eine Betrachtung über den Maximalwert seiner Bildungswärme an, wobei für die Reaktion

$$\tfrac{1}{2}\,(N_2) + 1\tfrac{1}{2}\,(F_2) = (NF_3) + 90 - a/2\ \text{Cal}$$

erhalten werden. a ist hierbei die Wärmetönung der bekannten Reaktion:

$$2\,(NF_3) + 3\,(H_2O) = 6\,(HF) + (N_2O_3) + a\ \text{Cal}.$$

Dieser Wert a ist zwar nicht gemessen, aber positiv, da die Reaktion freiwillig verläuft. Weiter ist im voraus über den Wert der Bildungswärme des NF_3 nichts zu sagen. Leider ist auch eine Vorausberechnung der Bildungswärme des NF_3 nach Berkenheim[4]) nicht möglich, zu der man die Bildungswärmen von CF_4 und OF_2 benötigt, da die des CF_4 nicht bekannt ist.

In vorliegender Arbeit wurde die Bestimmung der Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids vorgenommen und zu 26 ± 2 kcal ermittelt.

Nachdem einige wenige Versuche, das Stickstoff-3-fluorid in dem Wartenbergschen Platinkolben[5]), mit dem auch die Bildungswärme des Chlorfluorids[6]) im hiesigen Institut gemessen wurde, zu ver-

---

[1]) Ruff u. Laass, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 183 (1929) S. 215.
[2]) Ruff u. Menzel, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 190 (1930) S. 262.
[3]) Ruff, Fischer u. Luft, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 172 (1928) S. 423.
[4]) Berkenheim, Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 136 (1928) S. 231.
[5]) Wartenberg u. Fitzner, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 151 (1926) S. 315.
[6]) l. c.

brennen, fehlgeschlagen waren, wurde, da diese Apparatur dem Institut nur kurze Zeit zur Verfügung stand, die Verbrennung des NF_3 in einer Mahlerschen Bombe vorgenommen. Sie lieferte nach sorgfältiger Eichung und Berücksichtigung einer Anzahl Korrekturen (s. unten) als zuverlässig zu betrachtende Werte.

Als Ausgangssubstanz wurde auf elektrolytischem Wege dargestelltes, in der Fraktionierkolonne klar fraktioniertes, völlig trockenes NF_3 verwandt und seine Dichte vor jedem Versuch bestimmt. Zur Zündung wurde gewöhnlicher Bombenwasserstoff verwandt, der genau auf seinen Sauerstoffgehalt analysiert war. Die Verbrennungsbombe (nach Mahler) bestand aus Kruppschem V_2A-Stahl. Die beiden Zündpole waren durch einen sehr dünnen, genau gewogenen Nickelindraht kurz geschlossen, der durch einen Stromstoß von 6 Amp., von der 110-Volt-Leitung aus, in kürzester Zeit zum Durchschmelzen gebracht werden konnte. Die dabei entstehende Wärmetönung wurde durch Blindversuche mit reinem H_2 festgestellt.

Zum Füllen der Bombe wurde an eines der Zuleitungsventile ein Kupferröhrchen angeschlossen, vermittels dessen es mit Picein an die Vacuumapparatur angedichtet werden konnte. Hier wurde die Bombe zirka 1 Stunde (vor jedem Füllen) mit aktiver Kohle in flüssiger Luft evakuiert und darauf aus einem an der Apparatur befindlichen Vorratsgefäß das Stickstoff-3-fluorid bis zu Atmosphärendruck einströmen gelassen. Hierbei mußte eine längere Einstellzeit abgewartet und schließlich genau Einfülltemperatur und Atmosphärendruck abgelesen werden.

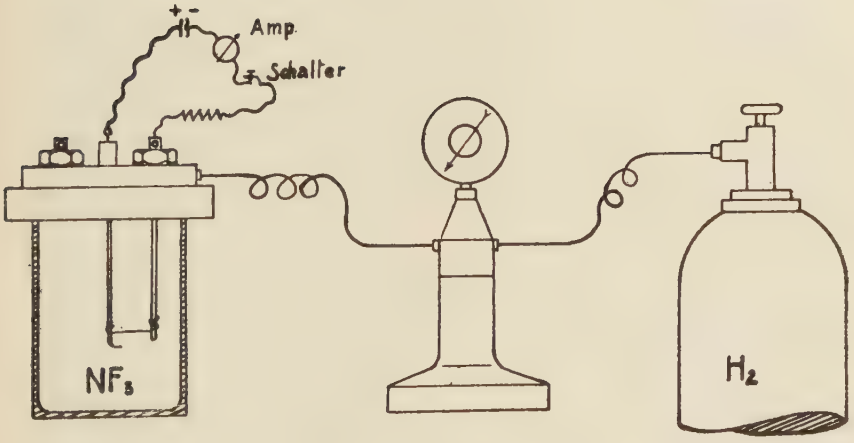
Nach Verschließen des Einlaßventils wurde die Bombe an die Wasserstoffbombe angeschlossen. Die Zuleitungen für den Wasserstoff bestanden ebenfalls aus dünnen Kupferröhren, die mit Gewindeverschlüssen und guten Hartgummidichtungen versehen waren. Zwischen Wasserstoff- und Kalorimeterbombe befand sich ein mit einem Präzisionsinstrument geeichtes Manometer von einem Bereich bis 10 Atmosphären, so daß die bei allen, auch den Eichversuchen mit Sauerstoff verwandten 6 Atmosphären hinreichend genau abgelesen werden konnten. Auf diese Weise wurde in die mit Stickstoff-3-fluorid gefüllte Bombe Wasserstoff bis zu 6 Atmosphären hineingedrückt, so daß sich in der Kalorimeterbombe nun ein Explosivgemisch von 1 Atm. NF_3 und 5 Atm. H_2 (also 3½ Atm. H_2-Überschuß) befanden. Nach diesen Vorarbeiten war die Bombe zur Explosion fertiggestellt.

Volumen- und Wasserwertbestimmung.

Das Volumen der Verbrennungsbombe und des Manometers nebst Zuleitungen wurde an der Vakuumapparatur durch Druckausgleich mit einem Dichtekolben bekannten Inhalts ermittelt. Der

an der Apparatur angebrachte Dichtekolben hatte ein Volumen von 273,0 cm^3 und war mit Luft bei Atmosphärendruck gefüllt. Die gesamte Apparatur mit der Bombe wurde zirka 1 Stunde evakuiert und danach durch Öffnen des Dichtekolbens der Druckausgleich vorgenommen. Die Druckdifferenzen am Manometer wurden mit

Figur No. 7



NF_3-Verbrennungswärme
Versuchsanordnung.

einem Kathetometer abgelesen und unter Berücksichtigung der Manometerkorrektur das Volumen ausgerechnet. Die Mittelwerte von 3 fast genau gleichen Bestimmungen wurden hierzu verwandt.

Die Wasserwertbestimmung des Kalorimeters einschließlich Bomba, Rührer, Beckmann-Thermometer und Heizspirale wurde auf 3 verschiedene Methoden, und zwar unter genau denselben Bedingungen mit Benzoesäure, Knallgas und durch elektrische Heizung vorgenommen.

Die Benzoesäure wurde in der üblichen allgemein bekannten Form in Pastillen durch einen Eisendraht (Verbrennungswärme 1610 cal) bei 20 Atm. Sauerstoff Überdruck zur Verbrennung gebracht und für ihre Verbrennungswärme pro Mol 6324 cal (Roth) eingesetzt. Als Korrektur wurde der vorher durch Analyse bestimmte Gehalt des Sauerstoffs an H_2 berücksichtigt.

Bei dieser Verbrennung ging der Wärmeaustausch im Kalorimeter nicht schnell genug von statten (der elektrisch betriebene Rührer machte zirka 60 Touren pro Min.), so daß die Temperaturkurve ein viel zu hohes Maximum zeigte und sehr rasch wieder abfiel. Es mußte daher genügend lange gewartet werden, bis sich ein konstanter Gang einstellte. Die Extrapolation geschah graphisch auf Zeitmitte.

Die elektrische Eichung wurde mittels einer dauernd im Kalorimeter eingebauten Heizspirale mit Hartmann und Braunschen Präzisions-Volt- und Amperemetern, die selbst noch gegen ganz wertvolle Siemens-Präzisionsinstrumente geeicht waren, ausgeführt. Den Strom zur Eichheizung lieferten 6 hintereinander geschaltete Akkumulatoren. Die Heizdauer betrug genau 600 Sek. pro Versuch (mit Stoppuhr gemessen). Die Meßinstrumente-Korrektion und der Nebenschluß durch den Voltmeterwiderstand wurden bei der Berechnung berücksichtigt.

Die Eichung mit Knallgas wurde deshalb noch vorgenommen, als hierbei die Versuchsbedingungen der Verbrennung des NF_3 annähernd innegehalten werden konnten.

Ausgangsprodukt war aus Kaliumpermanganat durch Erhitzen gewonnener Sauerstoff: Ein mit grobkörnigem, möglichst staubfreiem $KMnO_4$ beschicktes, schwer schmelzbares Rohr wurde an die Vakuumapparatur angesetzt und längere Zeit bei gelindem Erhitzen ausgepumpt. Auch die ersten Anteile des bei stärkerem Erhitzen entwickelten Sauerstoffs wurden verworfen, schließlich der kondensierte Rest rein fraktioniert. Man erhielt ein klares hellblaues, in flüssiger Luft flüssiges Produkt, das bei $-193°$ C einen Partialdruck von 234 mm zeigte.

Die Füllung der Bombe wurde, wie oben bei NF_3 angegeben, an der Apparatur bewerkstelligt. Für die Verbrennungswärme waren einzusetzen:

$$\tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2 = H_2O \text{ fl.} \qquad + 68{,}38 \text{ kcal (Roth)}$$
$$\tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2 = H_2O \text{ Dampf} + 57{,}85 \text{ kcal.}$$

Der Wert von 68,38 kcal verringerte sich entsprechend durch die Korrektur des nach Maßgabe der Endtemperatur des Kalorimeters berechneten Wasserdampfpartialdrucks. Rechnung getragen wurde außerdem dem Sauerstoffgehalt des verwandten Wasserstoffs, der bei der Zündung durch den Draht entstehenden Wärmemenge.

Bei Berücksichtigung aller angeführten Korrekturen ergab sich für den Wasserwert nach der Benzoesäure- und elektrischen Methode eine recht gute Übereinstimmung. Im Gegensatz hierzu lieferte die Bestimmung des Wasserwerts durch Verbrennen von Sauerstoff zu hohe Werte, die wegen der Schwierigkeit, die durch die Zündung veranlaßten Wärmeeffekte richtig auszuwerten, unberücksichtigt gelassen werden mußten.

Die genaue Ausrechnung der Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids erforderte neben Zündung und Wasserstoffverunreinigung noch die Berechnung einer Reihe weiterer Korrekturgrößen.

Der Dichte nach war das Ausgangsprodukt trotz sorgsamsten Fraktionierens nicht ganz frei von Verunreinigungen, die wohl in der Hauptsache als N_2O anzusprechen sind. Es mußte somit aus der Dichte der Prozentsatz an N_2O und dessen Verbrennungswärme ausgerechnet werden. Ferner kommt die Wasserbildung aus den Reaktionen

$$\text{a)}\ N_2O + H_2 = H_2O + N_2$$
$$\text{b)}\ H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 = H_2O\ \text{(unreiner } H_2\text{)}$$

hinzu.

Schließlich blieb die Korrektur für die Polymerisationswärme des Fluorwasserstoffs übrig. Diese beträgt nach Messungen von Simons und Hildebrand[1]):

$$6\,HF = (HF)_6 + 40\ \text{Cal.}$$

V. Wartenberg und Fitzner geben die Berechnung in ihrer Arbeit „Zur Thermochemie des Fluors I“ [2]) an: Es gelten für das Gleichgewicht die Gleichungen:

$$\frac{\log p\,(HF)_6}{\log p\,HF^6} = \log(z-1) - 6\log(6-z) - 5\log P + 3{,}495$$
$$= \frac{40\,000}{4{,}57\,.\,T} - 43{,}145.$$

Es bedeuten: z = Grad der Polymerisation,
P = Gesamtdruck des HF in mm Hg.

Wenn nun P bekannt ist, ist der Polymerisationsgrad z leicht zu berechnen, und man erhält dann aus der Formel:

$$xQ = \frac{Q\,(z-1)}{z\,(n-1)} = \frac{40}{5} \cdot \frac{z-1}{z},$$

die Wärmetönung für die Polymerisation von 1 Mol HF zu x Molen $(HF)_6$.

Um den Partialdruck des Fluorwasserstoffs bei vorliegenden Versuchsbedingungen zu erfassen, wurde am Manometer der H_2-

[1]) Simons u. Hildebrand, Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 46 (1924) S. 2183.
[2]) v. Wartenberg u. O. Fitzner, Ztschr. f. anorg. Chem., Bd. 151 (1926) S. 317.

Einfüllapparatur unmittelbar nach dem Versuch der Enddruck gemessen. Es zeigte sich, daß aus 6 ursprünglich vorhandenen Atmosphären zirka 5 Atm. nach der Explosion entstanden waren. Betrachtet man die Druckverhältnisse in diesem Falle, so kommt man zu folgendem Ergebnis:

Es befinden sich in der Bombe 1 Atm. NF_3 + 5 Atm. H_2. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$NF_3 + {}^3/_2\, H_2 = {}^1/_2\, N_2 + 3\, HF.$$

Überschüssig sind 3½ Atm. H_2, die nicht an der Reaktion teilnehmen. Es entsteht außerdem ½ Atm. N_2; also insgesamt 4 Atm. $H_2 + N_2$. Es bleiben also für den Partialdruck P des gebildeten Fluorwasserstoffs 1 Atm. übrig.

Es folgen alle für die Bildungswärme des NF_3 erforderlichen Daten und Berechnungen.

a) Die Bestimmung des Kalorimetervolumens durch Durchausgleichmessungen gegen einen Vergleichskolben bekannten Volumens ergibt den Wert V = **264,43** cm³.

b) Analysen des Bombenwasserstoffs und -sauerstoffs.

1. Sauerstoffgehalt des Bombenwasserstoffs. Zur Ermittelung des Sauerstoffgehalts des Bombenwasserstoffs wurde der gut getrocknete Wasserstoff ($CaCl_2$-Rohr, 2 Phosphorpentoxyd-U-Rohre) in langsamem Strom durch eine glühende Kupferkapillare geschickt und das gebildete Wasser in 3 gewogenen P_2O_5-U-Rohren aufgefangen. Zur Messung der Gasmenge wurde der Wasserstoff nach der Verbrennung in einen mit Wasser gefüllten Gasometer geleitet und die abgeflossene Menge Wasser ausgewogen. Es wurden pro Bestimmung zirka 10 l Gas verbrannt. Der Sauerstoffgehalt ergibt sich zu 0,039 Vol %.

2. Wasserstoffgehalt des Bombensauerstoffs. Die Analysen wurden wie bei 1 ausgeführt, nur daß an Stelle der Kupfer- eine Platinkapillare verwandt wurde. Die Bestimmungen ergeben einen Wasserstoffgehalt von 0,105 % und 0,136 %, im Mittel 0,12 Vol %.

c) Wasserwertbestimmung mit Benzoesäure.

Versuch 1. Einwagen: Benzoesäure: 0,7726 g
Eisendraht: 0,0308 g
Temperaturerhöhung: 1,965° C
Kalorimeterwasser: 2000 cm³.

Versuch 2. Einwagen: Benzoesäure: 0,5765 g
Eisendraht: 0,0305 g
Temperaturerhöhung: 1,478° C
Kalorimeterwasser: 2000 cm³.

Versuch 3. Einwagen: Benzoesäure: 0,6313 g
Eisendraht: 0,0293 g
Temperaturerhöhung: 1,620° C
Kalorimeterwasser: 2000 cm³.

Für die Verbrennungswärme von 1 Mol Benzoesäure wurden eingesetzt 6324 cal, von 1 Mol Eisendraht 1610 cal. Hinzu kamen noch die für die 20 at des mit 0,12 % Wasserstoff verunreinigten Sauerstoffs einzusetzenden Kalorien:

$$\frac{0{,}12 \cdot 244{,}4 \cdot 20 \cdot 67{,}5}{100 \cdot 22{,}4} = \mathbf{17{,}7}\ \text{cal}$$

und die für das Durchschmelzen des Fe-Drahtes durch den elektrischen Strom eingeführte Wärmemenge im Betrag von 1,5 cal. (244,4 ist das auf Versuchsbedingungen reduzierte Gas-Volumen.)

Aus diesen Daten berechneten sich die Wasserwerte zu 2521,5, 2512,9 und 2505,4, im Mittel 2513,3 cal.

d) Wasserwertbestimmung auf elektrischem Wege.

Nr.	Heizung: Amp.	Volt	Zeit i. Sek.	t^0	Wasser	Wasserwert
1	1,191	11,21	600	0,765	2015	2505
2	1,198	11,54	600	0,785	2000	2528
3	1,209	11,54	600	0,790	2000	2535
4	1,201	11,55	600	0,781	2000	2549
5	1,201	11,55	600	0,787	2000	2530
6	1,206	11,49	600	0,781	2000	2547
7	1,264	11,93	600	0,852	2000	2541
8	1,263	11,92	600	0,848	2000	2548
9	1,262	11,92	600	0,854	2000	2528

In der Tabelle sind die schon korrigierten Ampere- und Voltzahlen angegeben. Ausrechnungsmuster für Versuch 5:

$$\frac{1{,}201 \cdot 11{,}55 \cdot 600}{4{,}180 \cdot 0{,}787} = \mathbf{2530}.$$

Der Wasserwert bei den elektrischen Bestimmungen beträgt im Mittel: **2534,6** cal.

Die Bildungswärme des NF_3.

Versuch 1: Temperaturerhöhung = 0,800° C. Bombe gefüllt bei 761 mm und 18,1° C mit einem NF_3 von der Dichte 70,6; dazu 5 Atm. H_2. Reduziertes Bombenvolumen 248,3 cm³.

Berechnung der Korrekturen:

Berechnung des Anteils N_2O im NF_3 (D = 70,58)

$$x \cdot 44 + (100 - x) \cdot 71{,}15 = 70{,}58 \cdot 100$$

$$x = 2{,}1\ \%\ N_2O,$$

entsprechend 5,2 cm^3 oder 0,232 Millimolen in 248,3 cm^3 NF_3.

Die Verbrennungswärme für 1 Mol N_2O ist

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O + 75{,}9\ \text{kcal},$$

demnach für 0,232 Millimol N_2O = 17,6 cal.

Wärmetönung für die Reaktion $H_2 + {}^1/_2\, O_2 = H_2O$ (Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs):

Es sind in der Bombe enthalten 5.248,3 cm^3 H_2 mit 0.039 % O_2; also 0,485 cm^3 O_2. Diese liefern bei der Bildung von Wasserdampf 2,5 cal.

Für den Zünddraht wird folgende Korrektur eingesetzt: Eingewogen 10,0 mg Nickelindraht von der Zusammensetzung 56 % Cu; 13 % Zn; 31 % Ni.

Für die Bildungswärmen der entsprechenden Fluoride werden eingesetzt:

$$ZnF_2 = +\,192{,}7\ \text{kcal};\quad NiF_2 = +\,157{,}5\ \text{kcal},$$

für CuF, das (nach qualitativer Untersuchung der Verbrennungsrückstände) entstanden ist, der Wert für $CuF_2 \cdot aq$ = 129,8 kcal, von dem rund 10 kcal (geschätzt) für die Hydrationswärme abgezogen werden. Dieser Wert wird ebenfalls schätzungsweise für CuF rund um die Hälfte verringert, so daß für CuF : 60 kcal eingesetzt werden. Es errechnet sich aus diesen Daten für die Fluoride aus 10 mg Nickelindraht eine Bildungswärme von 17,4 cal. Bei dem Blindversuch im Wasserstoff (s. S. 36) war die Wärmemenge für das Durchschmelzen des Drahtes mit 20,2 cal angesetzt, die ebenfalls schätzungsweise bei vorliegenden Bedingungen (schnelleres Durchbrennen) noch zur Hälfte in Rechnung zu setzen sind, so daß für die Drahtkorrektur insgesamt 27,0 ± 5 cal einzusetzen sind. Die von der beim Versuch entstehenden Wärmetönung abzuziehende Gesamtkorrektur beläuft sich demnach auf: 17,6 cal (N_2O) + 2,5 cal (O_2-Gehalt des H_2) + 27,0 cal (Draht)

$$= \mathbf{47 \pm 5}\ \text{cal}.$$

Da sich die Summe dieser Korrekturgrößen innerhalb der weiteren Versuche nur um weniges verändert, wird sie bei Versuch 2 und 3 ebenfalls eingesetzt.

Polymerisationswärme.

Wie schon erwähnt, ist die Voraussetzung die Berechnung des Polymerisationsgrades des Fluorwasserstoffs in der Bombe nach Beendigung des Versuchs die Kenntnis des Gesamtdrucks. Messung mit einem von 1 bis 10 Atm. geteilten Manometer ergab als End-

druck etwa 5 Atm.; d. h., da auf $H_2 = 3½$ Atm., auf $N_2 = ½$ Atm. entfallen, für HF rund 1 Atm. Nach der Formel von Simons und Hildebrand (s. S. 39 und 43) errechnet sich für 1 Atm. HF Gesamtdruck bei 19° ein Polymerisationsgrad von 3,18. Da der Polymerisationsgrad des HF in der Bombe nicht größer sein kann wie 3 (denn aus 1 Vol NF_3 entstehen 3 Vol HF), wenn der Druck von HF 1 Atm. betrug, so kann in Wirklichkeit der Partialdruck nur gleich oder kleiner als 1 Atm. gewesen sein, der Polymerisationsgrad entsprechend 3 oder etwas weniger.

Ist der Polymerisationsgrad kleiner als 3, so muß ein entsprechender Teil des Fluorwasserstoffs in der Bombe zur Flüssigkeit verdichtet worden sein. Da die Verflüssigungs- und Polymerisationswärme für $6\,HF = (HF)_6$ nach Simons und Hildebrand ungefähr denselben Wert haben, so kann man, da der Polymerisationswert nur wenig unterhalb 3 liegt, ohne erhebliche Fehler zu begehen, mit 3 rechnen.

Es ergibt sich hieraus eine Polymerisationswärme von $Q = \frac{z-1}{z}$ $. 40 : 5 = 8 . \frac{2}{3} = 5{,}33$ kcal, für 3 HF also

16,0 kcal.

Die Fehlergröße entspricht dem von Simons und Hildebrand errechneten Werte von $6\,HF = (HF)_6 + 40$ kcal.

Schlußrechnung: Es wurden bei der Verbrennung insgesamt erhalten: $0{,}800 . 2524 = 2019$ cal, wovon 47 ± 5 cal für die Korrekturen abzuziehen sind: 1972 ± 5 cal. An NF_3 wurden verbrannt $248{,}3 - 5{,}2\ N_2O = 243{,}1$ cm³.

Für 22,4 cm³ bzw. 1 Millimol NF_3 berechnen sich also: 181,7 ± 0,5 cal.

Versuch 2: Temperaturerhöhung = 0,775° C. Bombe gefüllt bei 741 mm und 20°; reduziertes Bombenvolumen = 240,2 cm³. Es wurden bei der Verbrennung insgesamt erhalten: $0{,}775 . 2524 = 1956$ cal.

Nach Abzug der Korrekturen = 1909 cal. An NF_3 wurden verbrannt $240{,}2 - 5{,}2\ N_2O = 235{,}0$ cm³, für 1 Millimol $NF_3 = 181{,}9 \pm 0{,}5$ cal.

Versuch 3: Temperaturerhöhung = 0,789° C. Bombe gefüllt bei 754 mm und 20,5°; reduziertes Bombenvolumen = 244,2 cm³. Es wurden bei der Verbrennung insgesamt erhalten: $0{,}789 . 2524 = 1991$ cal.

Nach Abzug der Korrekturen = 1944 cal. An NF_3 wurden verbrannt $244{,}2 - 5{,}2\ N_2O = 293{,}0$ cm³. Für 1 Millimol $NF_3 = 182{,}2 \pm 0{,}5$ cal.

Für die Verbrennungswärme von 1 Mol NF_3 zu N_2 und HF ergibt sich ein Mittelwert von + 182 (± 0,7) kcal. Zieht man hiervon die Polymerisationswärme von 16,0 kcal ab, so erhält man für die Formel

$$NF_3 + {}^3/_2\, H_2 = ½\, N_2 + 3\, HF + 166\ (\pm 1{,}7)\ \text{kcal}.$$

Für die Formel

$${}^3/_2\, F_2 + {}^3/_2\, H_2 = 3\, HF + 192\ (\pm 0{,}3)\ \text{kcal},$$

für die Bildungswärme des NF_3:

$${}^3/_2\, F_2 + ½\, N_2 = NF_3 + 26\ (\pm 2)\ \text{kcal}.$$

Zusammenfassung.

Die Vorgänge bei der elektrolytischen Darstellung des Stickstoff-3-fluorids wurden beobachtet und die Höchstausbeute von 57 % bei einer Schmelzzusammensetzung des Ammoniumbifluorids von 27,5 % NH_3 und 72,5 % HF bei einer mittleren Elektrolysiertemperatur von 135° C, 10 Amp. und 10—11 Volt gefunden.

Eine große Anzahl von Reaktionen des NF_3 mit den Elementen, Oxyden, Salzen, Lösungen und Gasen wurde untersucht, Reduktionsversuche mit metallischem Quecksilber, KJ und KCl quantitativ ausgeführt. Versuche zur Darstellung eines höheren Stickstofffluorids durch Einwirkung von elementarem Fluor auf NF_3 hatten keinen Erfolg.

Die Dampfdruckkurve wurde nachgeprüft und der Siedepunkt des reinen Stickstoff-3-fluorids bei 760 mm zu — 120° C ermittelt. Die Messung des spez. Gewichts des flüssigen NF_3 ergab den Wert 1,85 bei — 187° C. Die Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids wurde zu 26 ± 2 kcal bestimmt.

Lebenslauf.

Ich, Hans Wallauer, bin am 2. Dezember 1904 in Breslau als Sohn des Schauspielers Carl Wallauer geboren.

Ab Ostern 1911 besuchte ich nacheinander das Gymnasium zum Heiligen Geist in Breslau, das Schiller-Gymnasium zu Köln-Ehrenfeld und das Schiller-Realgymnasium zu Berlin-Charlottenburg, das ich im März 1923 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Im Sommersemester 1923 wurde ich als Studierender der Chemie in der Fakultät für Stoffwirtschaft an der Technischen Hochschule zu Breslau immatrikuliert, bestand im Sommersemester 1926 meine Diplom-Vorprüfung und im Sommersemester 1928 meine Diplom-Hauptprüfung.

Seitdem war ich bis Oktober 1930 als Assistent am Anorganisch-chemischen Institut der hiesigen Technischen Hochschule tätig.